

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-40656

(P2002-40656A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
 G 0 3 F 7/038  
 C 0 8 F 2/44  
 2/54  
 290/00

識別記号  
 5 0 1  
 5 0 2

F I  
 G 0 3 F 7/038  
 C 0 8 F 2/44  
 2/54  
 290/00

5-エコ-ト<sup>7</sup>(参考)  
 2 H 0 2 5  
 4 J 0 1 1  
 C 4 J 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全48頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-219253(P2000-219253)

(22)出願日

平成12年7月19日(2000.7.19)

(71)出願人

000005201  
富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中渕210番地

(72)発明者

青合 利明  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(72)発明者

阿出川 豊  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

(74)代理人

100105647  
弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、電子線又はX線の使用に対して感度と解像度、レジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物を提供すること。

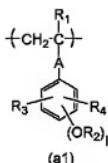
【解決手段】 電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、及び特定のモノマーを含有する電子線又はX線用ネガ型化学増幅系レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物、(B) 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(C) ラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する化合物、を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項2】 (B) 成分の樹脂が、一般式(a1)で表される繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【化1】



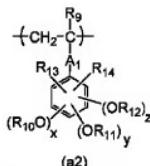
式中、R<sub>1</sub>は水素原子、ハログン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>2</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハログン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。Aは単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>5</sub>-、-CO-O-R<sub>6</sub>-、-CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>-を表す。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>は同じでも異なっていても良く、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の単独、又はこれらの基とエーテル構

造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒にになって形成した2価の基を表す。R<sub>7</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。Iは1～3の整数を表す。また複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して環を形成しても良い。

【請求項3】 (B) 成分の樹脂が、ラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項4】 (B) 成分の樹脂が、一般式(a2)の繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

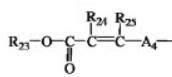
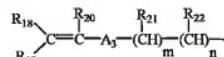
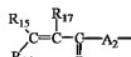
【化2】



式中、R<sub>9</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>10</sub>～R<sub>13</sub>は水素原子、一般式(b)、

(c)、又は(d)の何れかの基、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【化3】



式中、R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。

R<sub>23</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。A<sub>1</sub>は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-

$-CO-R_{26}-$ 、 $-CO-O-R_{27}-$ 、 $-CO-N(R_{28})-$  $R_{29}-$ を表す。 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{29}$ は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレート構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。 $R_{28}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $A_2$ は単結合、 $-O-R_{27}-$ 、 $-N(R_{28})-R_{29}-$ を表す。 $A_3$ は単結合、 $-S-O_2-$ もしくはアルキレン構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、アリーレン基を表す。 $A_4$ は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-R_{21}-$ を表す。x、y、zは0又は1を表し、m、nは0又は1以上の整数を表す。但し、一般式(a2)中、少なくとも一つは一般式

(b)、(c)、もしくは(d)の基を有する。また $R_{10} \sim R_{12}$ のうちの二つ、又は $R_{10} \sim R_{12}$ の一つと $R_{13}$ もしくは $R_{14}$ が結合して環を形成しても良い。

【請求項5】 (A) 成分の化合物が、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物から選択されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【請求項6】 7.5 k eV 以上の加速電圧条件下で電子線照射することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるネガ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、X線、電子線等を使用して高精細化したパターン形成しうるネガ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることのできるネガ型レジスト組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArF等)が検討されるまでになっている。更に、電子線あるいはX線により更に微細なパターン形成が検討されるに至っている。

【0003】 特に電子線あるいはX線は次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感

度、高解像かつ矩形なプロファイル形状を達成し得るネガ型レジストの開発が望まれている。電子線リソグラフィーは、加速された電子線がレジスト材料を構成する原子と衝突散乱を起こす過程で化合物にエネルギーを供給し、レジスト材料の反応を生じし画像を形成させるものである。高加速化した電子線を用いることで直進性が増大し、電子散乱の影響が少なくなり高解像で矩形な形状のパターン形成が可能となるが、一方では電子線の透過性が高くなり、感度が低下してしまう。この様に、電子線リソグラフィーにおいては、感度と解像性・レジスト形状がトレードオフの関係にあり、これを如何に両立し得るかが課題であった。これらに対するレジスト材料としては、感度を向上させる目的で、主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられ、ネガ型レジストに対しては主成分として、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、及び酸架橋剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

【0004】 従来よりネガ型化学増幅型レジストに対し、種々のアルカリ可溶性樹脂が提案してきた。例えば特許第2505033号、特開平3-170554号、特開平6-118646にはノボラック型フェノール樹脂、特開平7-311463号、特開平8-292559号には分子量分布を狭めたポリビニルフェノール樹脂、特開平3-87746号、特開平8-44061号には水素添加により一部環状アルコール構造に変換したフェノール樹脂、特開平7-295200号、特開平8-152717号にはポリビニルフェノールのOH基の一部をアルキル基で保護した樹脂、特開平8-339086号にはアシル基等の酸に不活性な保護基を有するポリビニルフェノール樹脂、特開平6-67431号、特開平10-10733号にはスチレンと共重合したポリビニルフェノール樹脂、特開平9-166870号には(メタ)アクリレートモノマー類と共に重合したポリビニルフェノール樹脂、更に特開平8-240911号にはカルボキシ基を有する樹脂が開示されている。

【0005】 また酸発生剤については、特公平8-335号には有機ハロゲン化合物、特開平2-52348号にはBr、Clが置換した芳香族化合物、特開平4-367864号、特開平4-367865号にはBr、Clが置換したアルキル基、アルコキシ基を有する芳香族化合物、特開平2-15848号、特開平6-199770号にはヨードニウム、スルホニウム化合物、特開平3-87746号にはハロアルカヌルホネート化合物、特開平4-210960号、特開平4-217249号にはジアゾジスルホン化合物、又はジアソスルホン化合物、特開平4-336454号にはBr、I置換アルキルトリアジン化合物、特開平4-291258号にはスルホニアミド、スルホニミド化合物、特開平4-291259号には多価フェノールのスルホン酸化合物、特開平4-291260号、特開平4-29126

1号、特開平6-202320号にはナフトキノンジアジド-4-ースルホネート化合物、特開平5-210239号にはジスルホン化合物、特開平6-236024号にはN-オキシミドスルホネート化合物、米国特許第5344742号にはベンジルスルホネート化合物等が開示されている。

【0006】更に酸架橋剤に対しては、特開平3-75652号、特開平5-181277号、特開平7-146556号にはメトキシメチルメラミン化合物、特開平4-281455号、特開平5-232702号、特開平6-83055号にはアルコキシメチルエーテル基を有する化合物、特開平5-281715号にはオキサジン化合物、特開平5-134412号、特開平6-3825号にはアルコキシリカル基を有する芳香族化合物、特開平6-194838号にはトリオキサン化合物の他、特開平1-293339号記載のアルコキシメチルウリル化合物等が開示されている。但しここれらの化合物の何れの組み合わせにおいても、高加速電圧条件での電子線照射下やX線照射下で十分な高感度を得ることは困難であり、且つ感度と解像度、レジスト形状を満足し得るレベルで両立させることは課題となっていた。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電子線又はX線を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、電子線又はX線の使用に対して感度と解像度、レジスト形状の特性を満足する電子線又はX線用ネガ型化增幅系レジスト組成物を提供することである。更に半導体素子の量産性に適合した次世代EB照射装置（スループットの向上を目指した、EBブロック照射機又はEBステッパー（逐次縮小投射機））に対応できる、高感度を示す電子線又はX線用ネガ型化增幅系レジスト組成物を提供することである。

#### 【0008】

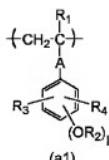
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し観察検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

【0009】(1) (A) 電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物、(B) 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、(C) ラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する化合物、を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0010】(2) (B) 成分の樹脂が、一般式(a1)で表される繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

#### 【0011】

#### 【化4】



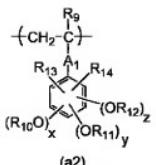
【0012】式中、R<sub>1</sub>は水素原子、ハロゲン原子、シノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>2</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。Aは単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>5</sub>-、-CO-O-R<sub>6</sub>-、-CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>-を表す。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は同じでも異なっていても良く、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の单複、又はこれらの基とエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレドイド構造の群より選択される少なくとも1種が一緒にになって形成した2箇の基を表す。R<sub>8</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。1は1～3の整数を表す。また複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して環を形成しても良い。

【0013】(3) (B) 成分の樹脂が、ラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する樹脂であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

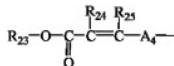
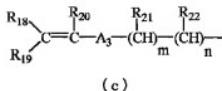
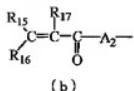
【0014】(4) (B) 成分の樹脂が、一般式(a2)の繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

#### 【0015】

#### 【化5】



【0016】式中、 $\text{R}_9$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $\text{R}_{10}$ ～ $\text{R}_{12}$ は水素原子、一般式



【0018】式中、 $\text{R}_{15}$ ～ $\text{R}_{20}$ 、 $\text{R}_{24}$ 、 $\text{R}_{25}$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。 $\text{R}_{23}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $\text{A}_1$ は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は $-O-$ 、 $-S$ 、 $O_2-$ 、 $-O-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-N-$ 、 $-R_{27}-$ 、 $-R_{28}-$ 、 $-R_{29}-$ を表す。 $\text{R}_{26}$ 、 $\text{R}_{27}$ 、 $\text{R}_{29}$ は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。 $\text{R}_{28}$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。 $\text{A}_2$ は単結合、 $-O-R_{27}-$ 、 $-N(R_{28})-R_{29}-$ を表す。 $\text{A}_3$ は単結合、 $-S O_2-$ もしくはアルキレン構造を有しても良い、また置換基を有しても良い、アリーレン基を表す。 $\text{A}_4$ は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-S O_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-R_{21}-$ を表す。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0又は1以上の整数を表す。但し、一般式(a2)中、少なくとも一つは一般式(b)、(c)、もしくは(d)の基を有する。また $\text{R}_{10}$ ～ $\text{R}_{12}$ のうちの二つ、又は $\text{R}_{10}$ ～ $\text{R}_{12}$ の一つと $\text{R}_{13}$ もしくは $\text{R}_{14}$ が結合して環を形成しても良

(b)、(c)、又は(d)の何れかの基、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。

$\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{14}$ は同じでも異なっていても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハログン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

### 【0017】

#### 【化6】

い。

【0019】(5) (A) 成分の化合物が、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物から選択されることを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

【0020】(6) 75 keV以上の加速電圧条件下で電子線照射することを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物。

### 【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(1) 本発明(B)水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂。(以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう)

本発明においてアルカリ可溶性樹脂は、これまでネガ化学増幅型レジストで開示されたフェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由来の構造単位を有する共重合体、及びポリビニルフェノール樹脂を一部保護又は修飾することで得られる樹脂等、フェノール骨格を有するポリマーの他、カルボキシル基を有する樹脂等を広く使用することができる。好ましくは上記一般式(a1)で表される繰り返し構造単位を含む有するフェノール樹脂を挙げることができる。

【0022】一般式(a1)中、 $\text{R}_1$ は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。 $\text{R}_2$ は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシル基を表す。 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、又は置換基を有していて

も良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。Aは単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>6</sub>-、-CO-O-R<sub>6</sub>-、-CO-N(R<sub>7</sub>)-R<sub>8</sub>-を表す。

【0023】R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>は同じでも異なっていても良く、単結合、置換基を有しても良い、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基の単独、又はこれらの基とエーテル構造、エステル構造、アミド構造、ウレタン構造もしくはウレイド構造の群により選択される少なくとも1種が一緒にあって形成した2価の基を表す。R<sub>7</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。1は1～3の整数を表す。また複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくはR<sub>4</sub>が結合して環を形成しても良い。

【0024】(B) アルカリ可溶性樹脂は、好ましくは、ラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂であり、フェノールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ビニルフェノール由來の構造単位を有する共重合体、ポリビニルフェノール樹脂をラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する基で一部保護又は修飾することで得られる樹脂、フェノール骨格を有する(メタ)アクリレートポリマー等のフェノール基の一部又は全部をラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する基で置換した樹脂、並びにカルボキシル基を含む構造単位を有する樹脂のカルボキシル基をラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する基で一部保護又は修飾することで得られる樹脂等を広く使用することができる。(B) アルカリ可溶性樹脂としては、更に好ましくは、上記一般式(a2)で表される繰り返し構造単位を含有するフェノール系の樹脂を挙げることができる。

【0025】一般式(2)中、R<sub>9</sub>は水素原子、ハログン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>10</sub>～R<sub>12</sub>は水素原子、一般式(b)、(c)、又は(d)の何れかの基、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、あるいはアシリル基を表す。R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>は同じでも異なっていても良く、水素原子、ハログン原子、シアノ基、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0026】R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>26</sub>は水素原子、ハログン原子、シアノ基、置換基を有していても良い、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>は水素原子、ハログン原子、ヒドロキシ基、置換基を有していても良い、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基を表す。

す。R<sub>23</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0027】A<sub>1</sub>は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、もしくはアリーレン基、又は-O-、-SO<sub>2</sub>-、-O-CO-R<sub>26</sub>-、-CO-O-R<sub>27</sub>-、-CO-N(R<sub>28</sub>)-R<sub>29</sub>-を表す。R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>は同じでも異なっていても良く、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、また置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基を表す。R<sub>22</sub>は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。

【0028】A<sub>2</sub>は単結合、-O-R<sub>27</sub>-、-N(R<sub>28</sub>)-R<sub>29</sub>-を表す。A<sub>3</sub>は単結合、置換基を有しても良い、アリーレン基を表す。A<sub>4</sub>は単結合、置換基を有しても良い、2価のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CO-O-R<sub>27</sub>-を表す。x、y、zは0又は1を表し、m、nは0又は1以上の整数を表す。但し、一般式(a2)中、少なくとも一つは一般式(b)、(c)、もしくは(d)の基を有する。またR<sub>10</sub>～R<sub>12</sub>のうちの二つ、又はR<sub>10</sub>～R<sub>12</sub>の一つとR<sub>13</sub>もしくはR<sub>14</sub>が結合して環を形成しても良い。

【0029】また上記一般式において、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>9</sub>～R<sub>26</sub>、R<sub>28</sub>のアルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>14</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>28</sub>のシクロアルキル基は単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロビル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げができる。多環型としては例えば、アグマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、ジシクロベンチル基、a-ビネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げができる。

【0030】R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブチニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げができる。R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>14</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>28</sub>のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2、4、6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げができる。

【0031】R<sub>2</sub>～R<sub>4</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>14</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>28</sub>のアラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のア

ラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェニル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。R<sub>1</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>15</sub>～R<sub>20</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>26</sub>のハロアルキル基としては、例えば炭素数1～4個のハロアルキル基であって、具体的にはクロメチル基、クロエチル基、クロロブロピル基、クロロブチル基、プロモメチル基、プロモエチル基等を好ましく挙げができる。

【0032】R<sub>2</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>12</sub>のアシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ビバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げができる。R<sub>21</sub>、R<sub>29</sub>のアルコキシン基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシン基であって、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を好ましく挙げができる。アシロキシン基としては、例えば炭素数1～10個のアシロキシン基であって、アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を好ましく挙げができる。

【0033】A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>4</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>のアルキレン基としては、例えば炭素数1～8個のアルキレン基であって、メチレン基、エチレン基、ブロビレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等を好ましく挙げができる。A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、A<sub>1</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>のアルケニレン基としては、例えば炭素数2～6個のアルケニレン基であって、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等を好ましく挙げができる。

【0034】A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>4</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>のシクロアルキレン基としては、例えば炭素数5～8個のシクロアルキレン基であって、シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基等を好ましく挙げができる。A、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、A<sub>1</sub>、A<sub>4</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>、R<sub>29</sub>のアリーレン基としては、例えば炭素数6～12個のアリーレン基であって、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基等を好ましく挙げができる。

【0035】更にこれらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハログン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、溴素原子）、アルコキシン基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシン基（アセトキシ基、プロパンオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブロボキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。特にアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものが好ましい。

【0036】また複数のR<sub>2</sub>、又はR<sub>2</sub>とR<sub>3</sub>もしくは

R<sub>4</sub>、R<sub>10</sub>～R<sub>12</sub>のうちの二つ、又はR<sub>10</sub>～R<sub>12</sub>の一つとR<sub>13</sub>もしくはR<sub>14</sub>が結合して形成した環としては、ベンゾフラン環、ベンゾジオキソノール環、ベンゾビラン環等の酸素原子を含有する4～7員環が挙げられる。

【0037】本発明（B）の樹脂は、一般式（a 1）、（a 2）の繰り返し構造単位からのみなる樹脂であっても良いが、更に本発明のエガ型レジストの性能を向上させる目的で、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0038】使用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0039】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸クロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-t-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシベンチルアクリレート、トライメチロールプロパンモノアクリレート、ベンタエリスリトールモノアクリレート、グリジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0040】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシベンチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トライメチロールプロパンモノメタクリレート、ベンタエリスリトールモノメタクリレート、グリジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0041】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミ

ド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシリル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、N-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシリル基などがある。)、N,N-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0042】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基、エチルヘキシリル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシリル基などがある。)、N-アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N,N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N,N-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カブリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0043】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシリビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシリビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、デトロヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロロフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロロフェニルエーテル、ビニルナフチルエ

ーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0044】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロラセテート、ビニルジクロロエーテート、ビニルメトキシエーテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- $\beta$ -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシリカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロロ安息香酸ビニル、デトロクロロ安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0045】ステレン類、例えば、ステレン、アルキルステレン(例えば、メチルステレン、ジメチルステレン、トリメチルステレン、エチルステレン、ジエチルステレン、イソプロピルステレン、ブチルステレン、ヘキシルステレン、シクロヘキシリステレン、デシルステレン、ベンジルステレン、クロロメチルステレン、トリフルオルメチルステレン、エトキシメチルステレン、アセトキシメチルステレンなど)、アルコキシステレン(例えば、メトキシステレン、4-メトキシ-3-メチルステレン、ジメトキシスチレンなど)、ハログンステレン(例えば、クロルステレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、デトロクロロスチレン、ペンタクロロスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシステレン；

【0046】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシリ、グリセリンモノクロトノートなど)；イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイイン酸あるいはマール酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレイート、ジブチルマレイートなど)、無水マレイイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

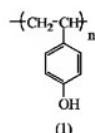
【0047】この中で、カルボキシステレン、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド等のようなカルボキシリ基を有するモノマー、マレイミド等、アルカリ溶解性向上させるモノマーが共重合成分として好ましい。本発明における樹脂中の他の重合性モノマーの含有量としては、全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。

【0048】以下に一般式(a1)及び(a2)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の具体例を示すが、

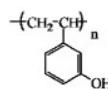
本発明がこれに限定されるものではない。

【化7】

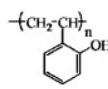
【0049】



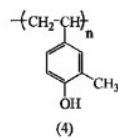
(1)



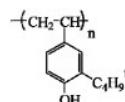
(2)



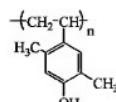
(3)



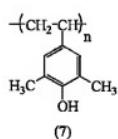
(4)



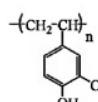
(5)



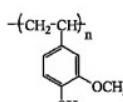
(6)



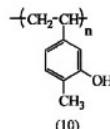
(7)



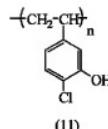
(8)



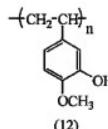
(9)



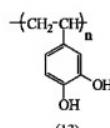
(10)



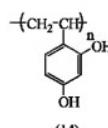
(11)



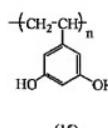
(12)



(13)



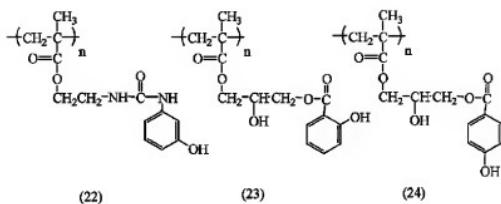
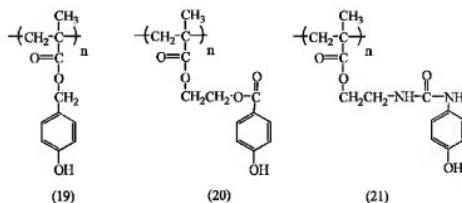
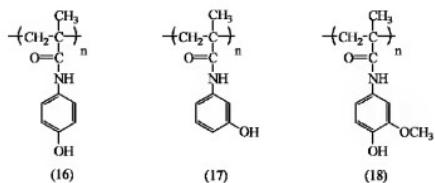
(14)



(15)

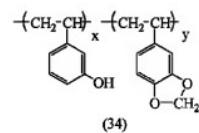
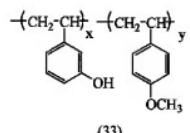
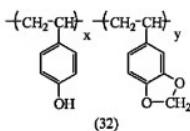
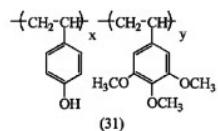
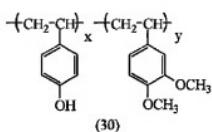
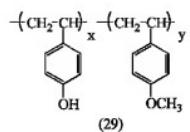
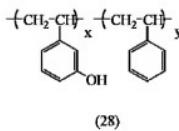
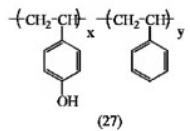
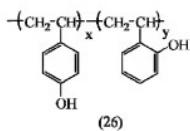
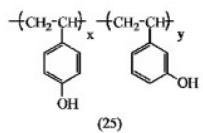
【0050】

【化8】



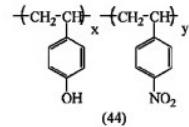
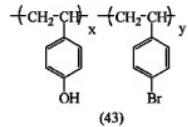
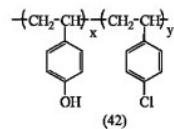
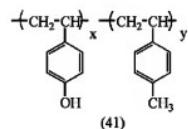
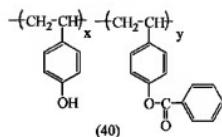
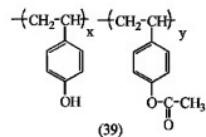
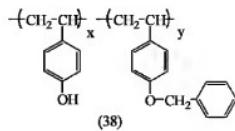
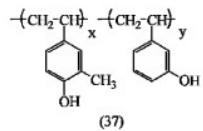
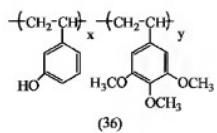
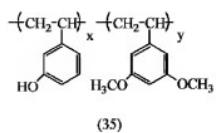
【0 0 5 1】

【化9】



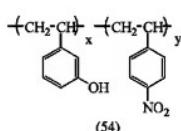
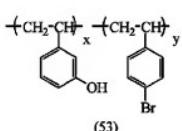
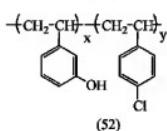
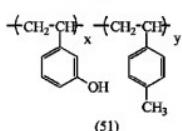
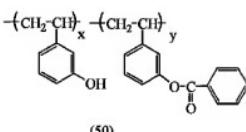
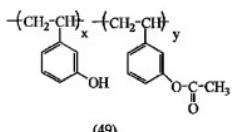
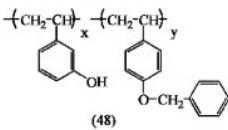
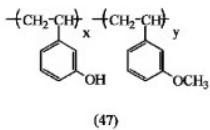
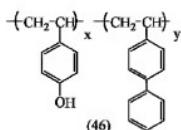
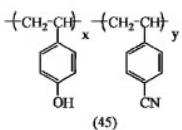
【0052】

【化10】



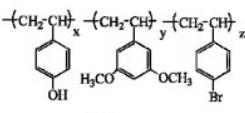
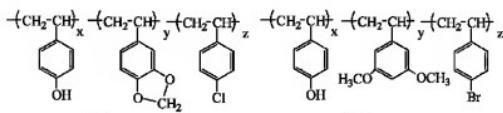
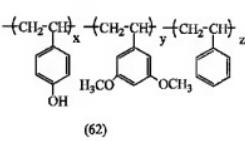
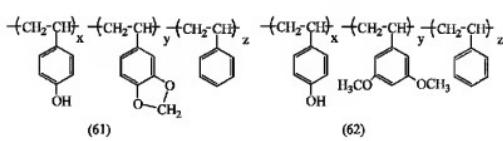
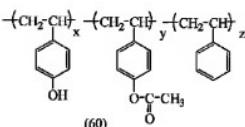
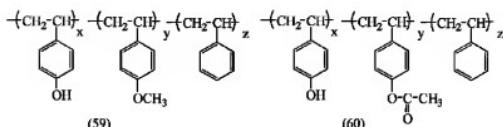
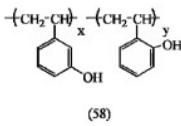
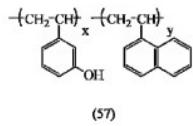
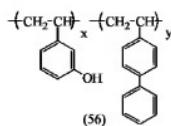
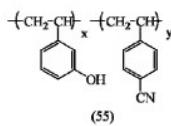
【0 0 5 3】

【化11】



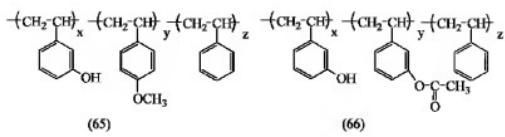
【0 0 5 4】

【化12】

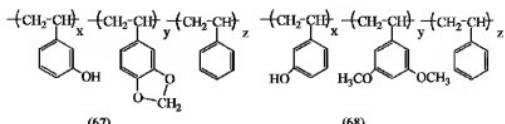


【0 0 5 5】

【化 1 3】<sup>(64)</sup>

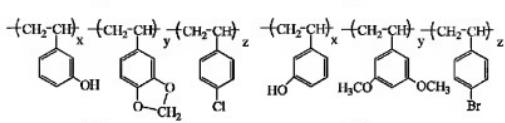


(65)



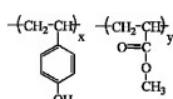
(67)

669

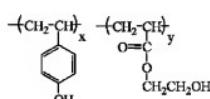


(60)

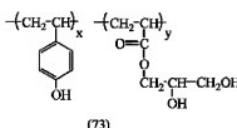
(30)



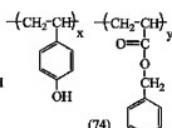
(21)



(72)

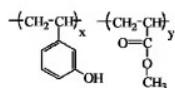


(73)

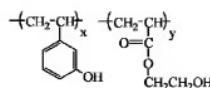


【化14】

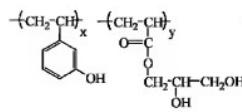
[ ००५६ ]



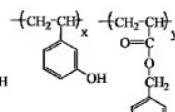
(75)



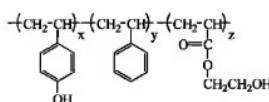
(76)



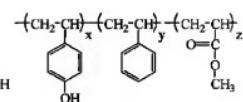
(77)



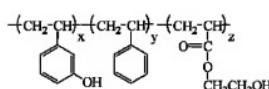
(78)



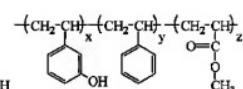
(79)



(80)



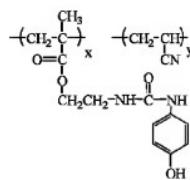
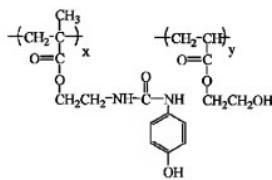
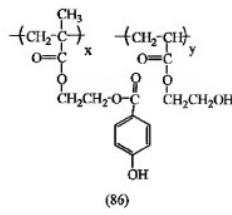
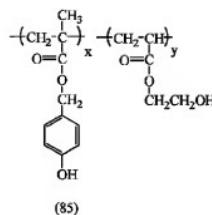
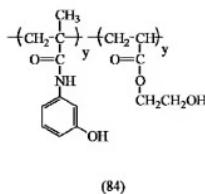
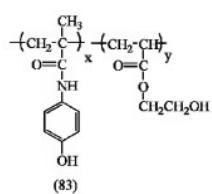
(81)



(82)

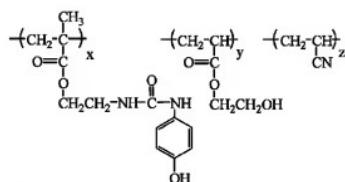
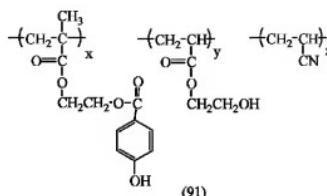
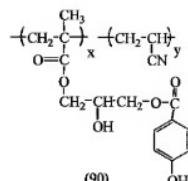
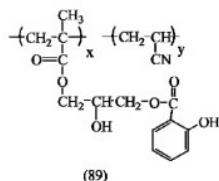
【0 0 5 7】

【化15】



【0058】

【化16】

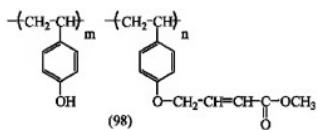
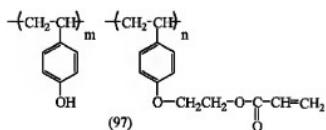
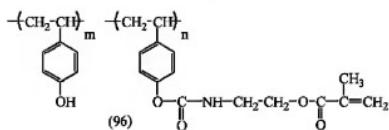
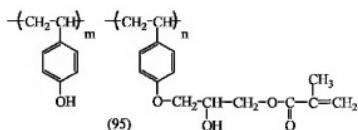
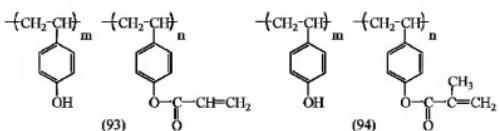


【0059】上記具体例中のnは正の整数を表す。x、y、zは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、x=10~95、y=5~90、好ましくはx=40~90、y=10~60の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、x=10~90、y=5~8

5(92)=5~85、好ましくはx=40~80、y=10~50、z=10~50の範囲で使用される。

【0060】

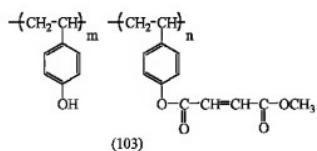
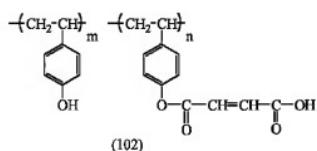
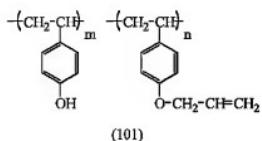
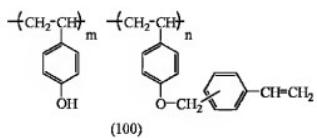
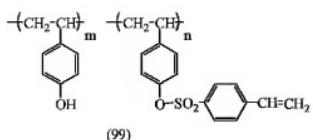
【化17】

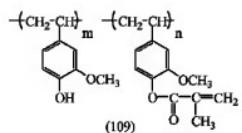
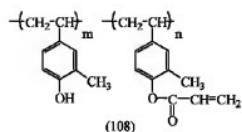
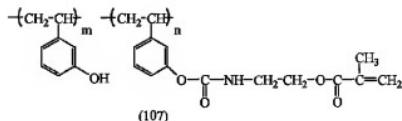
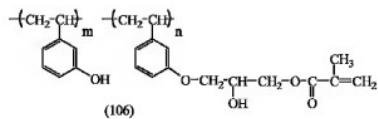
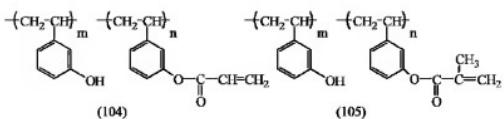


【0061】  
【化18】

【0 0 6 2】

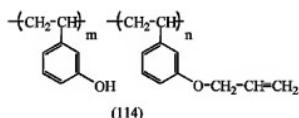
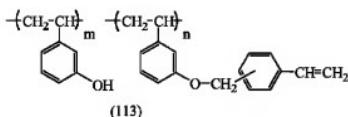
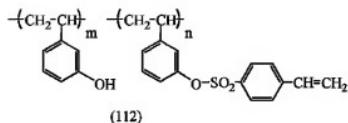
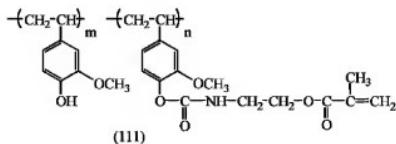
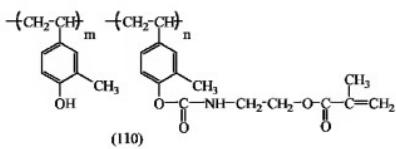
【化 1 9】





【0063】

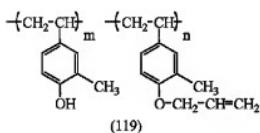
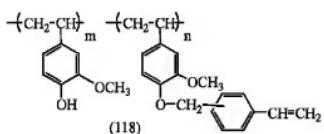
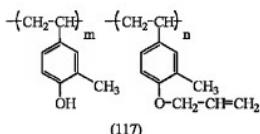
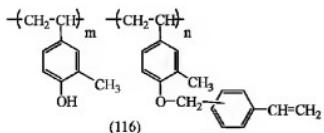
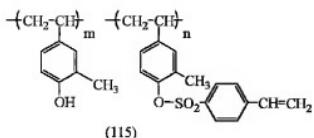
【化20】

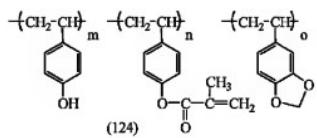
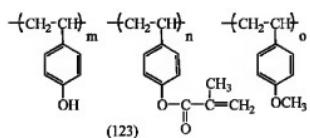
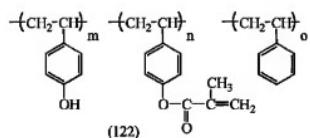
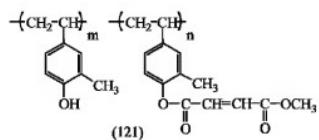
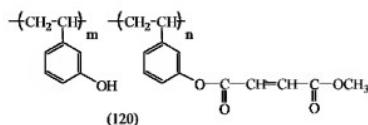


【0064】  
【化21】

【0 0 6 5】

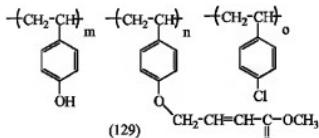
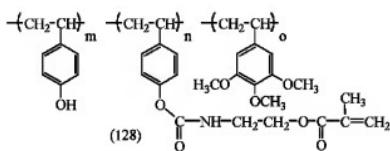
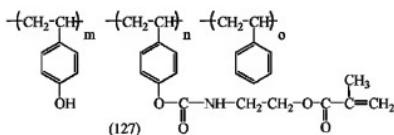
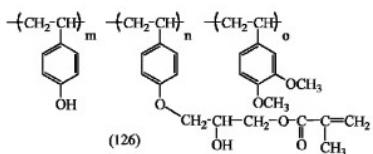
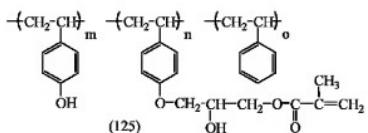
【化 2 2】





【0066】

【化23】

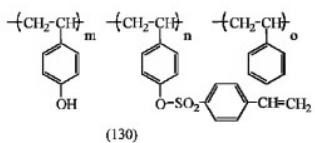


【0067】

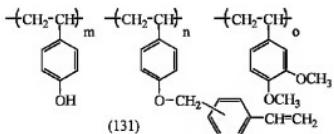
【化24】

[0068]

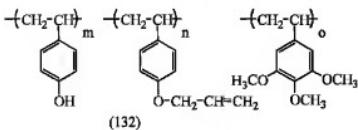
【化25】



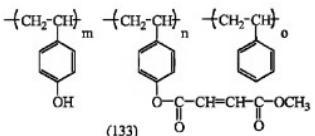
(130)



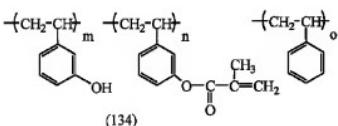
(131)



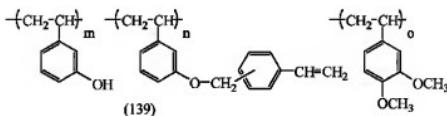
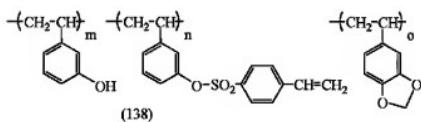
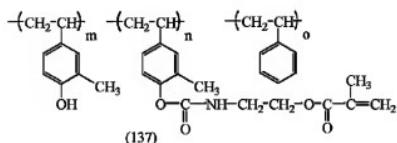
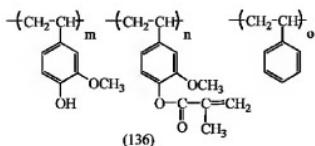
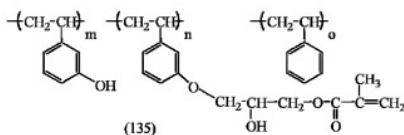
(132)



(133)

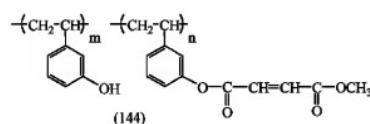
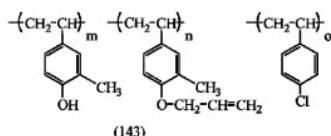
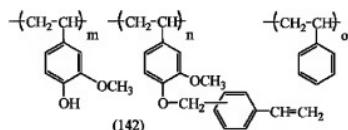
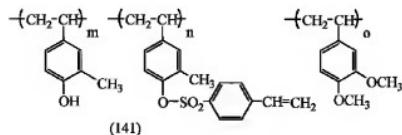
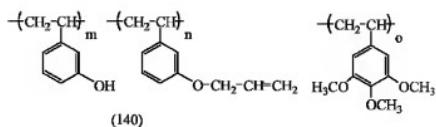


(134)



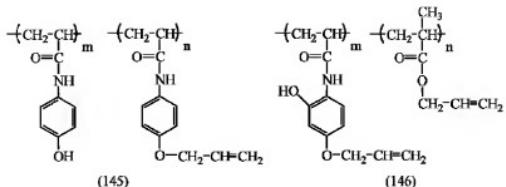
【0069】

【化26】



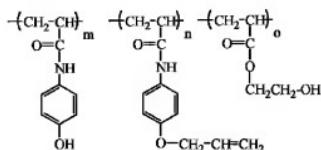
【0070】

【化27】

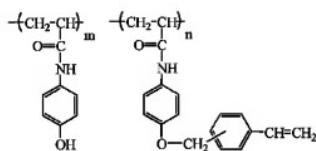


(145)

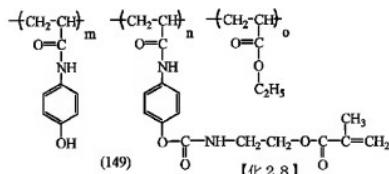
(146)



(147)



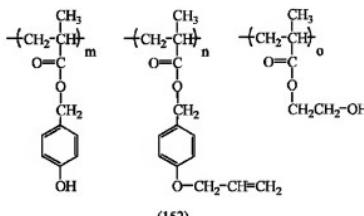
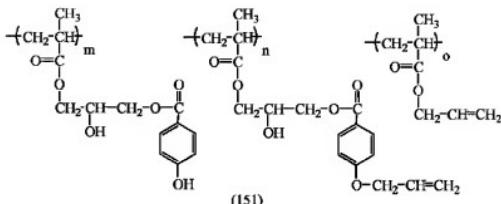
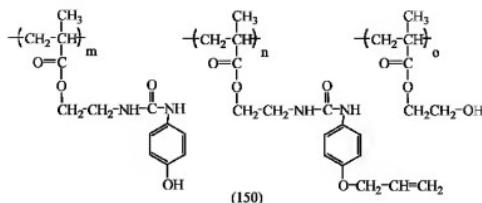
(148)



(149)

[Page 81]

[0071]



(152)

【0072】m、n、oは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、m=1.0~9.5、n=5~9.0、好ましくはm=4.0~9.0、n=1.0~6.0の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、m=1.0~9.0、n=5~8.5、o=5~8.5、好ましくはm=4.0~8.0、n=1.0~5.0、o=1.0~5.0の範囲で使用される。

【0073】上記(B)、好ましくは一般式(a1)又は(a2)で表される繰り返し構造単位を有する樹脂の好ましい分子量は重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~50,000の範囲で使用される。分子量分布は1~1.0であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~1.5の範囲のものが使用される。分子量分布が小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。一般式(a1)又は(a2)で表される繰り返し構造単位の総含有量は、全体の樹脂に対して、5~100モル%、好ましくは1.0~9.0モル%である。

【0074】本発明に用いられる一般式(a1)又は(a2)で表わされる構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、Macromolecules(1995), 28(11), 3787~3789, Polym. Bull. (Berlin)(1990), 24(4), 385~389, 特開平8-286375に記載されている方法により合成することができる。即ち、ラジカル重合もしくはリビングアニオン重合法により目的のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。これらの樹脂は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0075】ここで、重量平均分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23°C)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上とのものである。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、単独で用いても良いが、他のアルカリ可溶性樹脂を併用することもできる。使用比率は本発明のアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して本発明以外の他のアルカリ可溶性

樹脂を最大100重量部まで併用することができる。以下に併用できるアルカリ可溶性樹脂を例示する。

【0076】例えばノボラック樹脂、水素化ノボラツク樹脂、アセトニーピロガロール樹脂、スチレンー無水マレイン酸共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0077】樹脂（B）の添加量は組成物の全固形分に対し、30～95重量%、好ましくは40～90重量%、更に好ましくは50～80重量%の範囲で使用される。

【0078】（2）本発明（A）の電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物

本発明に使用される（A）成分は、電子線又はX線の照射によりラジカル種を発生する化合物であれば、何れの化合物でも用いることができる。

【0079】そのような電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物としては、光ラジカル重合の光開始剤及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0080】また、これらの電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

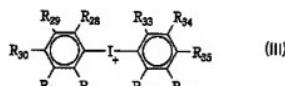
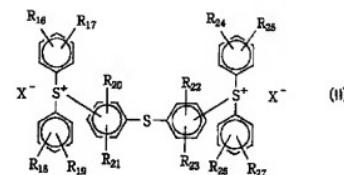
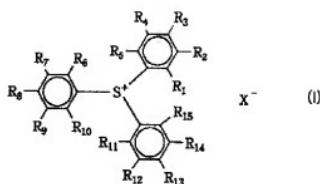
【0081】また、公知のヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩等のオニウム塩、有機ハログエン化合物、N-イミノスルホネート化合物、N-イミドスルホネート化合物、ジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0082】好ましくは、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物、N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステル化合物、又はジスルホン化合物である。これらの本発明（A）の電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物中で特に好ましくは、特開平10-7653号、特開平11-2901号等に記載のN-イミドスルホネート化合物、更に下記一般式（I）～（III）で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩を挙げることができるが、下記一般式（I）～（III）で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩が一番好ましい。尚、下記一般式（I）～（III）で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩は、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物であるが、本発明においては、電子線又はX線の照射によりラジカル種を発生する化合物の一例として用いている。本発明の（A）電子線又はX線の照射により、ラジカル種を発生する化合物として、ラジカル種とともに酸を発生する化合物も

用いることができる。

### 【0083】

#### 【化29】



【0084】一般式（I）～一般式（III）中のR<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハログエン原子、または、-S-R<sub>38</sub>で示すことができる基である。R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。直鎖状又は分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基など、例えば炭素数1～4個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロヘキサメチル基、シクロヘキシル基等が炭素数3～8個のアルキル基を挙げることができる。

【0085】R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分岐状アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブチル基、イソブチル基、s e c-ブチル基、t-ブチル基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロヘキサメチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

【0086】環状アルコキシ基としては、例えば、シクロヘキサメチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表すハログエン原子としては、フッ素

原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_1 \sim R_{37}$ が表す $S - R_{38}$ 中の $R_{38}$ は、アルキル基、又はアリール基である。 $R_{38}$ が表すアルキル基の範囲としては、例えば $R_1 \sim R_{37}$ が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げることができる。 $R_{38}$ が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数6～14個のアリール基を挙げができる。

【0087】 $R_1 \sim R_{38}$ が表すアルキル基以下、アリール基まで、いずれも基の一部に更に置換基を結合して炭素数を増やしてもよく、置換基を有していないくともよい。更に結合してもよい置換基としては、好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基を挙げることができ、シノキヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等も挙げができる。その他、ハログン原子でもよい。たとえば、フッ素原子、塩素原子、沃素原子を挙げができる。

【0088】一般式(I)中の $R_1 \sim R_{15}$ で示す基は、そのうちの2つ以上が結合し、環を形成してもよい。環は、 $R_1 \sim R_{15}$ で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していくてもよい。 $R_1 \sim R_{15}$ のうちの2つ以上が結合して形成する構造としては、フラン環、ジヒドロフラン環、ビラン環、ヒドロビラン環、チオフェン環、ビロール環などに見られる構造と同一の構造を挙げができる。一般式(II)中の $R_{16} \sim R_{27}$ についても同様のことを言うことができる。2つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していくてもよい。一般式(III)中の $R_{28} \sim R_{37}$ についても同様である。

【0089】一般式(I)～(III)は $X^-$ を有する。一般式(I)～(III)が有する $X^-$ は、酸のアニオンである。アニオンを形成している酸は、カルボン酸、スルホン酸などのpKa値が7以下の有機酸である。カルボン酸としては、置換基を有していても良い直鎖状、分岐状又は環状のアルキルカルボン酸、アリールカルボン酸(好ましくは安息香酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸)が挙げられる。スルホン酸としては、置換基を有していても良い直鎖状、分岐状又は環状のアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸(好ましくはベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸)が挙げられる。これらの酸には1以上のフッ素原子が置換していることが好ましい。

【0090】又はその他の、そのフッ素原子とともにあるいはフッ素原子に代え、アルキル基、アルコキシ基、アシリ基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、からなる群から選択され

た少なくとも1種の有機基を有し、しかも、その有機基は少なくとも1個のフッ素原子を更に置換している。また、上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、フッ素以外のハログン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されていても良い。

【0091】 $X^-$ のアニオンを形成する酸に結合するアルキル基は、例えば炭素数1～12のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよく、少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、ヘptaフルオロブロピル基、ヘptaフルオロソブロピル基、バーフロロブチル基、バーフロロオクチル基、バーフロロデシル基、バーフロロシクロヘキシル基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のバーフロロアルキル基が好ましい。

【0092】 $X^-$ のアニオンを形成する酸に結合するアルコキシ基は、炭素数が1～12のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよく、少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエキシ基、ヘptaフルオロソブロピルオキシ基、バーフロロブロキシ基、バーフロロオクチルオキシ基、バーフロロデシルオキシ基、バーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のバーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0093】 $X^-$ のアニオンを形成する酸に結合するアシル基は、炭素数2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロアセチル基、フルオロアセチル基、ペンタフルオロブチル基、ヘptaフルオロベンゾイル基等を挙げができる。

【0094】 $X^-$ のアニオンを形成する酸に結合するアシロキシ基は、炭素数が2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロアセトキシ基、フルオロアセトキシ基、ペンタフルオロブチオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基等を挙げができる。 $X^-$ のアニオンを形成する酸に結合するスルホニル基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフルオロメタンスルホニル基、ペンタフルオロエタンスルホニル基、バーフロロブロピタンスルホニル基、バーフロロオクタニルスルホニル基、ペンタフルオロベンゼンスルホニル基、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げができる。

【0095】 $X^-$ のアニオンを形成する酸に結合する上

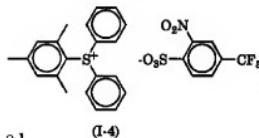
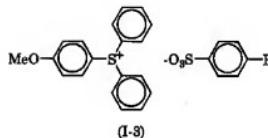
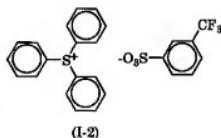
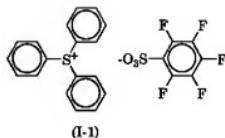
記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロメタンスルホニルオキシ基、バーフロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。X<sup>-</sup>のアニオンを形成する酸に結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロメタンスルホニルアミノ基、バーフロオクタンスルホニルアミノ基、ペントラフロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げができる。

【0096】X<sup>-</sup>のアニオンを形成する酸に結合する上記アリール基としては、炭素数が6～14、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペントラフロフェニル基、4-トリフロメチルフェニル基、ペクタフロナフチル基、ノアフロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2-,4-ジフロロフェニル基等を挙げができる。X<sup>-</sup>のアニオンを形成する酸に結合する上記アラルキル基としては、炭素数が7～10、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペントラフロフェニルメチル基、ペントラフロフェニルエチル基、バーフロベンジル基、バーフロフェネチル基等を挙げができる。X<sup>-</sup>のアニオンを形成する酸に結合する上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロメトキシカルボニル基、ペントラフロエトキシカルボニル基、ペントラフロフェノキシカルボニル基、バーフロプロトキシカルボニル基、バーフロオクチルオキシカルボニル基等を挙げができる。

【0097】このようなアニオンの中で、最も好ましいX<sup>-</sup>はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペントラフロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好ましい。また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハログン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。以下に、これら的一般式(I)～(III)で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

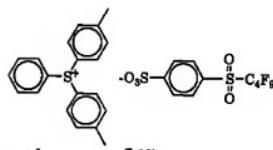
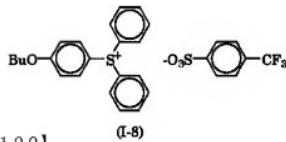
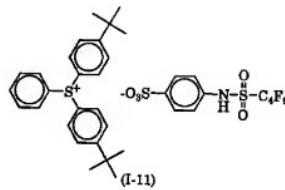
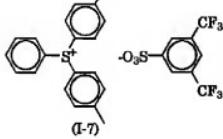
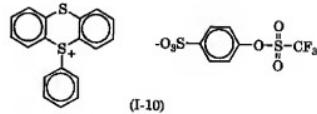
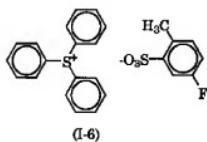
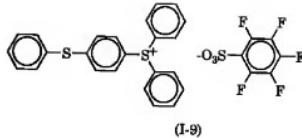
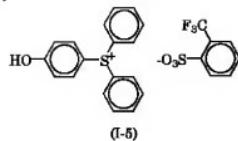
【0098】

【化31】



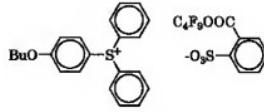
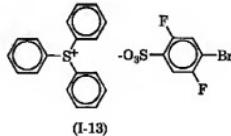
【0099】

【化31】



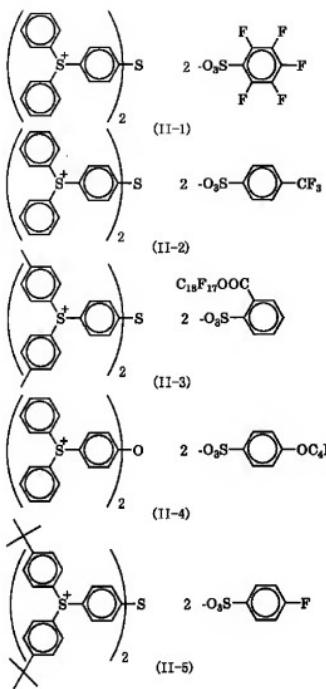
【0 1 0 0】  
【化3 2】

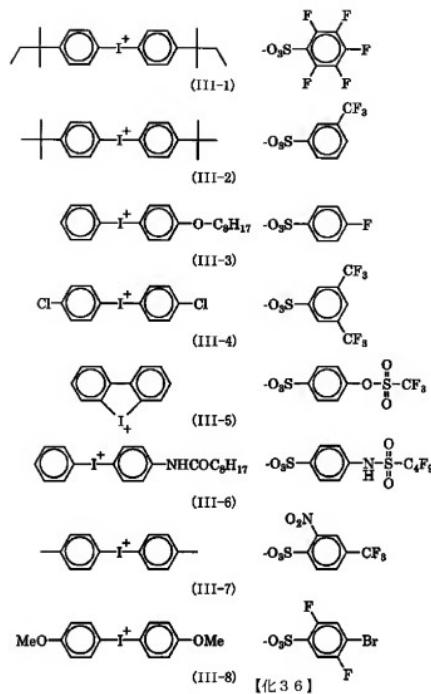
【0 1 0 1】  
【化3 3】



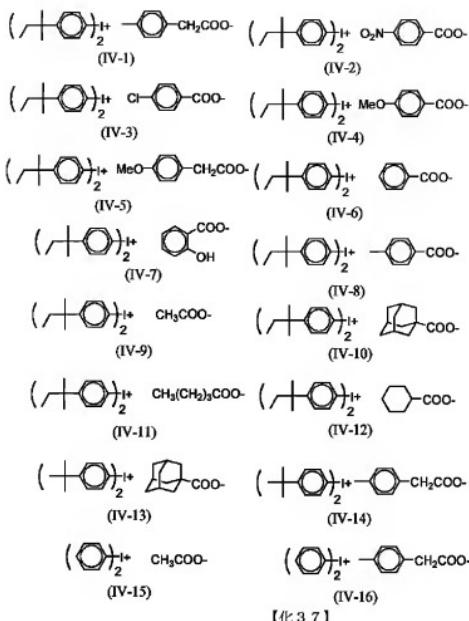
【0 1 0 2】  
【化3 4】

【0103】  
【化35】



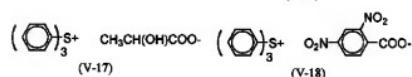
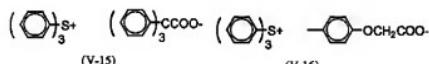
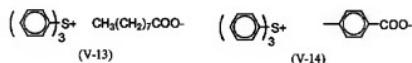
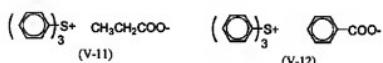
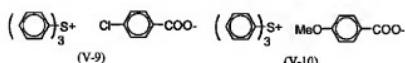
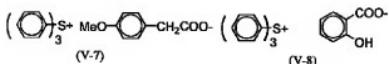
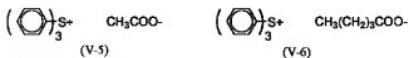
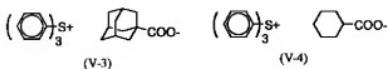
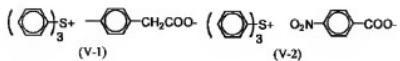


【0 1 0 4】



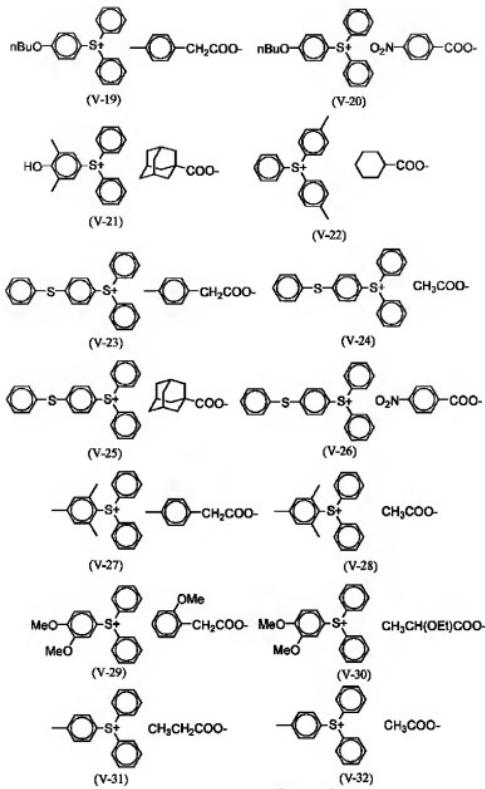
【0105】

【化37】



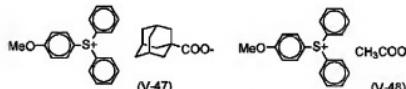
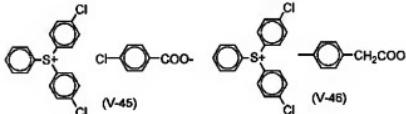
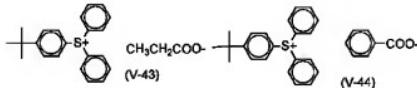
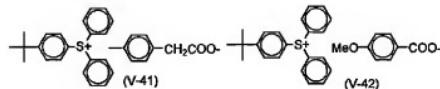
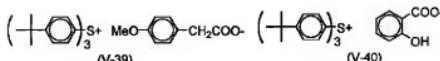
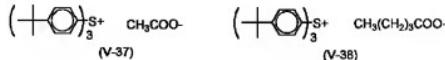
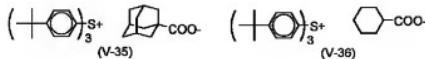
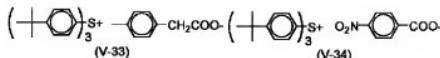
[0106]

[化38]

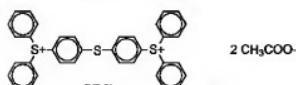
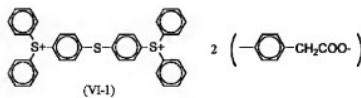


[0107]

【化39】



【0108】  
【化401】



〔VI-2〕【0109】一般式(I)、一般式(II)の化合物は、次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネシウムプロミドなどのアリールグリニヤール試薬とフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩廻す別の方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと

対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化ニリ  
ンあるいは塩化アルミなどの酸触媒を用いて縮合、塩  
換する方法がある。また、ジアリール二ドニウム塩と  
ジアリールスルフィドを酢酸鉄などの触媒を用いて縮  
合、塩換する方法などによって合成できる。上記のい  
ずれの方法でも、フェニルスルホキシドは、置換基をベ  
ンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基が  
なくともよい。一般式 (III) の化合物は過ヨウ素酸  
を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能  
である。

【0110】本発明で使用する(A)成分の含有量は、全ネガ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1～20重量%が適当であり、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～7重量%である。

【0111】本発明においては、上記一般式(I)～一般式(III)で表わされる化合物以外に、あるいはこれらと共に、放射線の照射により分解してラジカル種を発生

生する他の化合物を用いることができる。一般式（1）～一般式（III）で表わされる化合物とともに放射線の照射により分解してラジカル種を発生する他の化合物を用いる場合には、上記一般式（1）～一般式（III）で表わされる化合物と放射線の照射により分解してラジカル種を発生する他の化合物の比率は、モル比で100／0～20／80、好ましくは90／10～40／60、更に好ましくは80／20～50／50である。

【0112】（3）本発明（C）のラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する化合物

本発明（A）の化合物から発生するラジカルにより重合し得る不飽和結合を有する化合物としては、重合性基を有する公知のモノマーが特に制限なく使用することができる。そのようなモノマーとしては、具体的には、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の単官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物；

【0113】ボリエチレンジコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシビリバン酸ネオベンジルグリコールの $\alpha$ -カプロラクトン付加物のジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物；

【0114】あるいはトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ビロガロールトリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル及びその誘導体あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレート等に代えた化合物等を挙げることができる。また、適當な分子量のオリゴマーにアクリル酸又はメタアクリル酸を導入し、光重合性を付与した所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。

【0115】この他に、特開昭58-212994号、同61-6449号、同62-4668号、同62-48589号、同62-173295号、同62-187092号、同63-67189号、特開平1-244891号等に記載の化合物などを挙げることができ、更に「11290の化学商品」化学工業日報社、286～294頁に記載の化合物、「UV・EB硬化ハンドブック（原料編）」高分子刊行会、11～65頁に記載の化合物なども好適に用いることができる。

【0116】なかでも、分子内に2個以上のアクリル基又はメタクリル基を有する化合物が本発明においては好ましく、更に分子量が10,000以下、より好ましくは5,000以下のものが望ましい。本発明においては、重合性化合物は、前記例示したものも含めて重合性

基を有するモノマー、プレポリマーのなかから、目的に応じて1種あるいは相溶性、親和性に問題がなければ、2種以上を組合せて用いることができる。尚、（A）成分为ラジカルと同時に酸も発生する化合物の場合、本発明（C）のラジカルにより重合可能な不飽和結合を有する化合物の他に、酸により重合可能な不飽和結合を有する化合物を併用してもよい。

【0117】不飽和基を有する化合物は、全レジスト組成物固形分中、2～50重量%、好ましくは5～40重量%、更に好ましくは10～30重量%の添加量で用いられる。

【0118】（4）本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じて、更に別のラジカル発生剤、有機塩基性化合物、染料、界面活性剤などを含有させることができる。

【0119】（4）-1 染料

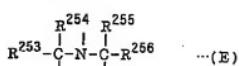
好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエンツ化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C142555）、メチルバイオレット（C142535）、ローダミンB（C145170B）、マラカイトグリーン（C142000）、メチレンブルー（C152015）等を挙げることができる。

【0120】（4）-2 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式（A）～（E）の構造を挙げることができる。

【0121】

【化41】



【0122】ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup>及びR<sup>252</sup>は、同一でも異なるてもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R<sup>251</sup>とR<sup>252</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup>及びR<sup>256</sup>は、同一でも異なるてもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の空素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と空素原子を含む構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0123】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノビリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルビリジン、置換もしくは未置換のアミノビロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のビリミン、置換もしくは未置換のブリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルキルキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0124】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノビリジン、3-アミノビリジン、4-アミノビリジン、2-ジメチルアミノビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、2-エジメチルアミノビリジン、2-(アミノメチル)ビリジン、2-アミノ-3-メチルビリジン、2-アミノ-4-メチルビリジン、2-アミノ-5-メチルビリジン、2-アミノ-6-メチルビリジン、3-アミノエチルビリジン、4-アミノエチルビリジン。

【0125】3-アミノビロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、

ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ビリミジン、2, 4-ジアミノビリミジン、4, 6-ジヒドロキシビリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上一緒に用いられる。

【0126】ラジカル発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(ラジカル発生剤)/(有機塩基性化合物) (モル比)=2.5～30.0であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があり、また、3.00を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(ラジカル発生剤)/(有機塩基性化合物) (モル比)は、好ましくは5.0～20.0、更に好ましくは7.0～15.0である。

#### 【0127】(4)-3 ラジカル発生剤

本発明のネガ型レジスト組成物には必要に応じ、(C)の重合性化合物の反応を促進させる為、ラジカル発生剤を併用することができる。このようなラジカル発生剤としては、一般的にラジカル重合による高分子合成反応に用いられる公知のラジカル重合開始剤を特に制限なく、使用することができ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスプロピオニトリル等のアゾビスニトリル系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化アツラウイル、過酸化アセチル、過安息香酸-t-ブチル、t-ブチルヒドロパークサイド、ジ-t-ブチルパークサイド、ジイソプロピルバーオキシジカルボネット、t-ブチルパークサイシソブロビルカルボネット、過酸類、アルキルパーオキシカルバメート類、ニトロソアリールアルキルアミン類等の有機過酸化物、

【0128】過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等の無機過酸化物、ジアゾアミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム、アゾビス置換アルカノ類、ジアゾチオエーテル類、アリールアルコール類等のアゾ又はジアゾ系化合物、ニトロフェニル尿素、テトラメチルチウラムジスルフィド等のテトラアルキルチウラムジスルフィド類、ジベンゾイルジスルフィド等のジアリールジスルフィド類、ジアルキルキサンタゲン酸ジスルフィド類、アリールスルフィン酸類、アリールアルキルスルホン類、1-アルカンスルフィン酸類等を挙げることができる。

【0129】ラジカル発生剤のラジカル発生のための活性化エネルギーは30Kcal/mol以上であることが好ましく、そのようなものとしてアゾビスニトリル系化合物、有機過酸化物が挙げられる。中でも、常温で安定性に優れ、加热時の分解速度が速く、分解時に無色となる化合物が好ましく、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。上

記ラジカル発生剤は単独で用いても2種以上併用しても良く、ラジカル重合層の全固形分に対し0.5~3.0重量%程度、好ましくは2~1.0重量%で用いる。

#### 【0130】(4)-4 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペクタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオニ酸メチル、エトキシプロピオニ酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

#### 【0131】(5)-5 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクタフルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロビレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート。

【0132】ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171、F173(大日本インキ(株)製)、フローラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤、オルガノシリコサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくは

メタクリル酸系(共)重合ポリマーNo.75、No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。

【0133】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分10.0重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0134】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン覆層、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のネガ型フォトレジスト組成物を塗布し、次に電子線(7.5 keV以上の加速電圧条件下)又はX線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、 rins、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0135】本発明のネガ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノーネアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソブロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、コリンである。

#### 【0136】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

#### 【0137】1.構成素材の合成例

##### (1)アルカリ可溶性樹脂

###### 合成例1(樹脂例(29)の合成)

4-アセトキシエチレン3.9g(0.024モル)、4-メトキシエチレン0.8g(0.006モル)を1-メトキシ-2-ブロボノール30mLに溶解し、窒素気流及び攪拌下、70°Cにて重合開始剤2, 2'-アゾビス(2,4-ジメチルバロニトリル)(和光純業工業(株)製;商品名V-65)50mg、4-アセトキシエチレン9.1g(0.056モル)、4-メトキシエチレン1.9g(0.014モル)の1-メトキシ-2-ブロボノール70mL溶液を2時間かけて滴下し

た。2時間後開始剤5.0mgを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し搅拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール100mLに溶解し、2.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを加え、樹脂中のアセトキシン基を加水分解した後、塩酸水溶液にて中和して白色樹脂を析出させた。イオン交換水にて水洗、減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(2)11.6gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で9,200、分散度(Mw/Mn)で2.2であった。

#### 【0138】合成例2(樹脂例(39)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)12.0g(Mw=10,500、Mw/Mn=1.2)をアセトン100mLに溶解し、ビリジン2.0gを加え、無水醋酸1.3gを添加し、搅拌下50℃にて3時間反応させた。反応液をイオン交換水1Lに激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(3)12.2gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で11,400、分散度(Mw/Mn)で1.2であった。またNMR測定にて組成比を算出したところ、モル比でx/y(4-ヒドロキシスチレン/4-アセトキシンスチレン)=88/12であった。

#### 【0139】合成例3(樹脂例(91)の合成)

2-[<sup>4'</sup>-ヒドロキシフェニル]カルボニルオキシ]エチルメタクリレート3.8g(0.015モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート1.0g(0.009モル)、アクリロニトリル0.3g(0.006モル)を1-メトキシ-2-ブロバノール30mLに溶解し、窒素気流及び搅拌下、70℃にて重合開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)(和光純素工業(株)製;商品名V-65)50mg、2-[<sup>4'</sup>-ヒドロキシフェニル]カルボニルオキシ]エチルメタクリレート8.8g(0.035モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.4g(0.021モル)、アクリロニトリル0.7g(0.014モル)の1-メトキシ-2-ブロバノール70mL溶液を2時間かけて滴下した。2時間後開始剤5.0mgを追加し、更に2時間反応を行った。その後90℃に昇温し搅拌を1時間続けた。反応液を放冷後、イオン交換水1Lに激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。得られた樹脂を減圧下で乾燥後、本発明の樹脂(1)15.8gを得た。GPCにて分子量を測定したところ、重量平均(Mw:ポリスチレン換算)で15,200、分散度(Mw/Mn)で2.2であった。

#### 【0140】合成例4(樹脂例(94)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社製、商品名VP-15000)12.1g(0.10モル)をTHF100mLに溶解し、メタクリル酸無水物3.7g(0.024モル)を添加した。更にビリジン2.4g(0.030モル)を添加して、搅拌下5時間加熱還流させた。反応液を放冷後、イオン交換水1L中に激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(2)13.1gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのメタクリル基の導入量は1.8モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で16,700(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。

#### 【0141】合成例5(樹脂例(96)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mLに溶解し、これに2-イソシアナトエチルメタクリレート3.1g(0.020モル)を添加して、搅拌下90℃で7時間加熱した。反応液を放冷後、イオン交換水1L中に激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(4)14.4gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのメタクリル基の導入量は1.6モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で9,100(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。

#### 【0142】合成例6(樹脂例(99)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)をTHF100mLに溶解し、4-ステレンスルホニルクロリド4.7g(0.023モル)を添加した。更にN,N-ジメチルアミノビリジン0.37g(0.003モル)/トリエチルアミン2.1g(0.020モル)のTHF20mL溶液を冰冷下、搅拌しながら滴下した。更に室温下、5時間搅拌した。反応液を濾過し、濾液をイオン交換水1L中に激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂(7)15.0gを得た。NMRで不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンのOH基へのスチリル基の導入量は1.8モル%であった。またGPCにて分子量を測定したところ、重量平均で9,200(分散度1.2;ポリスチレン標準)であった。

#### 【0143】合成例7(樹脂例(100)の合成)

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(日本曹達株式会社製、商品名VP-8000)12.1g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド100mLに溶解

し、これにクロロメチルスチレン 3. 4 g (0. 022 モル) を添加した。更にトリエチルアミン 2. 3 g (0. 022 モル) の N, N-ジメチルアセトアミド 2 0 m l 溶液を室温下、搅拌しながら滴下した。その後反応液を 60°C にて 5 時間搅拌した。反応液を放冷後、イオン交換水 1 L 中に激しく搅拌しながら投入することにより、白色樹脂を析出させた。イオン交換水で水洗後、得られた樹脂を減圧下で乾燥させ、本発明の樹脂 (8) 1.3. 9 g を得た。NMR で不飽和基の含有率を測定したところ、ポリヒドロキシスチレンの OH 基へのスチリル基の導入量は 1.7 モル% であった。また GPC にて分子量を測定したところ、重量平均で 9, 300 (分散度 1. 2 ; ポリスチレン標準) であった。以下、同様にして本発明 (B) の樹脂を合成した。

#### 【0144】(2) ラジカル発生剤

1) ベンタフロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成  
ベンタフロベンゼンスルホニルクロリド 2.5 g を氷冷下メタノール 1 000 m l に溶解させ、これに 2.5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 1 000 g をゆっくり加えた。室温で 3 時間搅拌するとベンタフロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

#### 【0145】(2) トリフェニルスルホニウムベンタフロベンゼンスルホネートの合成

ジフェニルスルホキシド 5.0 g をベンゼン 8 000 m l に溶解させ、これに塩化アルミニウム 2 000 g を加え、24 時間還流した。反応液を氷 2 L 中にゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸 4 000 m l を加えて 70°C で 10 分加熱した。この水溶液を酢酸エチル 5 000 m l で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム 2 000 g を水 4 000 m l に溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが 7.0 g 得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド 30. 5 g をメタノール 1 000 m l に溶解させ、この溶液に酸化銀 1. 9. 1 g を加え、室温で 4

時間搅拌した。溶液をろ過し、これに過剰量のベンタフロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン 5 000 m l に溶解し、これを 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムベンタフロベンゼンスルホネート (I-1) が得られた。

【0146】3) ジ (4-t-アミルフェニル) ヨードニウムベンタフロベンゼンスルホネートの合成  
t-アミルベンゼン 6.0 g、ヨウ素酸カリウム 3.9. 5 g、無水酢酸 8.1 g、ジクロロメタン 1 700 m l を混合し、これに氷冷下濃硫酸 6.6. 8 g をゆっくり滴下した。氷冷下 2 時間搅拌した後、室温で 10 時間搅拌した。反応液に氷冷下、水 5 000 m l を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ (4-t-アミルフェニル) ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のベンタフロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水 5 000 m l を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した後濃縮するとジ (4-t-アミルフェニル) ヨードニウムベンタフロベンゼンスルホネート (III-1) が得られた。その他の化合物についても上記と同様の方法を用いて合成できる。

#### 【0147】2. 実施例 [実施例、比較例]

##### (1) レジストの発設

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較用化合物を用いて、下記表 1 に示す組成のフォトレジスト組成物の溶液を調整した。各試料溶液を 0. 1 μ m のフィルターで濾過したのち、スピンドーラーを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、110°C、9.0 秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚 0. 3 μ m のレジスト膜を得た。

#### 【0148】

##### 【表 1】

表-1

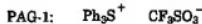
	樹脂(g)	ラジカル 発生剤(g)	溶剤(g)	重合性 モノマー(g)
実施例 1	(2) (1.05)	I-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-1 (0.12)
実施例 2	(30) (1.05)	I-8 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-2 (0.12)
実施例 3	(32) (1.05)	I-9 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-3 (0.12)
実施例 4	(36) (1.05)	II-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-1 (0.12)
実施例 5	(47) (1.05)	II-4 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-2 (0.12)
実施例 6	(57) (1.05)	III-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-3 (0.12)
実施例 7	(62) (1.05)	III-2 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-3 (0.12)
実施例 8	(94) (1.05)	I-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-1 (0.12)
実施例 9	(99) (1.05)	II-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-2 (0.12)
実施例 10	(100) (1.05)	II-2 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-2 (0.12)
実施例 11	(128) (1.05)	I-9 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-3 (0.12)
実施例 12	(139) (1.05)	PAG-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	RM-3 (0.12)
比較例 1	(Poly-1) (1.05)	PAG-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	なし
比較例 2	(94) (1.05)	I-1 (0.07)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (8.5)	なし

【0149】表1中、樹脂(6.2)の組成はx/y/z = 80/13/7、樹脂(128)の組成はm/n/o = 70/20/10、樹脂(139)の組成はm/n/o = 75/15/10、その他の樹脂はx/y、又はm/n = 85/15であり、重量平均分子量は何れも8,000~16,000(分散度1.2~2.4)の範囲であった。また、実施例12でのPAG-1はラジカル発生剤として使用し、比較例1において重合性モノマー

は使用せず、架橋剤として下記構造式で表される(CL-1)を0.18g使用した。

#### 【0150】

#### 【化42】



#### 【0151】

#### 【化43】

(重量平均分子量=10,500)  
分散度=1.2

RM-1 : テトラエチレングリコールジアクリレート  
(日本化素(株) 製)

RM-2 : トリメチロールプロパントリアクリレート  
(日本化素(株) 製)

RM-3 : ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート  
(日本化素(株) 製)

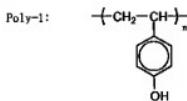
を表す。

#### 【0154】(2) レジストパターンの作成

このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50kV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110°Cの真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、

2. 3.8%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイ

#### (比色供試の樹脂)

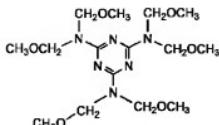


#### 【0152】

#### 【化44】

#### (架橋剤)

CL-1



【0153】重合性モノマーとしては、

ド (TMAH) 水溶液で 60 秒間浸漬し、30 秒間水でリソシして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察した。また、感度は、0.20  $\mu\text{m}$  ライン (ライン : スペース = 1 : 1) を解像する時の最小照射エネルギーを感度とし、その照射量における限界解像力 (ラインとスペースが分離解像) を解像力

とした。0.20  $\mu\text{m}$  ライン (ライン : スペース = 1 : 1) が解像しないものについては限界の解像力を解像力とし、その時の照射エネルギーを感度とした。性能評価結果を表 2 に示した。

### 【0155】

#### 【表 2】

表-2

	感度( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力( $\mu\text{m}$ )	プロファイル
実施例 1	16	0.11	矩形
実施例 2	14	0.10	ややテーパー
実施例 3	15	0.10	矩形
実施例 4	17	0.10	矩形
実施例 5	15	0.12	ややテーパー
実施例 6	18	0.11	ややテーパー
実施例 7	14	0.10	矩形
実施例 8	10	0.10	矩形
実施例 9	11	0.10	矩形
実施例 10	13	0.10	矩形
実施例 11	12	0.09	ややテーパー
実施例 12	11	0.10	矩形
比較例 1	26	0.22	テーパー
比較例 2	47	0.24	テーパー

【0156】表 2 の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、重合性モノマーのない比較例に比べ、感度、解像度が大きく向上することが判る。

【0157】上記実施例 1、5、8、12 と、比較例 1 の組成を用い、上記と同様にして作成したレジスト膜に対し、100KeV の加速電圧の条件で、電子線描画装置を用いて照射を行った (実施例 13~16、比較例

3)。照射後に上記実施例と同様に加熱、現像、リソシを行い、得られたパターンを走査型電子線顕微鏡により観察した。上記実施例と同様に評価した結果を表 3 に示した。

### 【0158】

#### 【表 3】

表-3

	感度( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像力( $\mu\text{m}$ )	プロファイル
実施例 13	28	0.10	矩形
実施例 14	26	0.11	ややテーパー
実施例 15	21	0.09	矩形
実施例 16	22	0.10	矩形
比較例 3	45	0.20	テーパー

【0159】表 3 の結果より、本発明のネガ型レジスト組成物は、比較例の組成物に対し、高加速電圧での電子線照射においても、良好な感度及び解像度を示すことが判る。

### 【0160】

【発明の効果】本発明の電子線及び X 線用ネガ型レジスト組成物により、高加速電圧の条件においても、感度、解像度に優れ、矩形なプロファイルを有するネガ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 03 F 7/033  
H 01 L 21/027

識別記号

F I

G 03 F 7/033  
H 01 L 21/30

テマコード (参考)

502 R

(72)発明者 八木原 盛夫  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フィルム株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AC05 AC06  
AD01 BC03 BC13 BC19 BC42  
BC83 BC86 CA48 CB16 CB17  
CB45  
4J011 PA65 QA03 QA12 QA22 QB01  
UA03 UA04  
4J027 AA08 BA07 BA19 BA20 BA22  
BA24 BA26 CA21 CD10